

## ⑫公開特許公報(A)

昭54—139065

⑪Int. Cl.<sup>2</sup>

H 05 K 3/00

H 05 K 3/06

識別記号

⑬日本分類

59 G 4

庁内整理番号

6819—5F

7638—5F

⑭公開 昭和54年(1979)10月29日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮金属スルーホール型プリント配線板製造用レジスト

⑯特 願 昭53—45935

⑰出 願 昭53(1978)4月20日

⑱発 明 者 磯山博之

平塚市中原1丁目11の17

同 吉村正平

富岡市一ノ宮426の4

同 中沢二郎

横浜市鶴見区東寺尾中台24の15

⑲発 明 者 原田勲

埼玉県入間郡鶴ヶ島町藤金491  
の12⑳出 願 人 日本スチレンペーパー株式会社  
東京都千代田区内幸町2丁目1  
番1号

同 共立工業株式会社

東京都千代田区神田駿河台3丁  
目6番地の1

㉑代 理 人 弁理士 板井一瑞

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

金属スルーホール型プリント配線板製造用レジスト

## 2. 特許請求の範囲

可溶性樹脂、該可溶性樹脂の溶媒、及び必要に応じて添加される不活性固体微粉末から主としてなり、再溶解可能な乾燥塗膜を形成することのできる金属スルーホール型プリント配線板製造のための孔部充填用レジストにおいて、これに可溶性樹脂の貴溶媒及び／又は非溶媒であり且つレジストの加熱乾燥温度で気化する液体又は上記温度で分解してガスを発生する化合物を乾燥時の体積変化率が-10%以上であるごとく含有させてなるレジスト。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は金属スルーホール型プリント配線板の製造過程で使用するレジストに関するものである。

フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート、ポリエステル等、電気絶縁性のよいプラスチックからなる基板の表面に銅箔等の金属箔から

なるいわゆるプリント配線回路を形成させたプリント配線板は、各種電子機器に広く利用されている。そして、近年は、集積回路の使用等により高度に複雑化した回路のために、基板の両面に回路を形成したものも製作されるようになった。

ところで両面にプリント配線されたものの場合は、これにハンダ付する部品の端子やリード線を挿入する孔の端面を銅等の金属でメッキし、その孔の位置で両表面に回路があるとき、これらの回路が電気的に接続されるようにするのが普通である。このような金属メッキされた孔部を有するプリント配線板——金属スルーホール型プリント配線板——は、構造が複雑であるだけに、その製造には特別の困難性を伴う。

すなわち、この型のプリント配線板は通常下記のような工程を経て製造されるが、レジストの充填による孔部金属メッキ膜の保護がしばしば不完全になり易く、この部分にエッチングが行われてしまうことが多いのである。

① 両面金属箔積層基板に部品のリード線を

挿入する孔を穿設する。

- ② 穿設された孔にメッキを施す。
- ③ メッキされた孔にレジストを充填し、乾燥する。
- ④ 金属箔表面を研磨する。
- ⑤ レジストによる回路パターンの印刷を施す。
- ⑥ エッチングを行う。
- ⑦ レジストを除去する。

この点につき更に詳述すると、第1図のように孔部に充填されたレジスト1は乾燥すると第2図1'のように収縮し、表面の比下率( $\frac{d}{D} \times 100$ )は、レジストの組成や乾燥条件によっても異なるが、通常10%以上に達する。このような乾燥収縮が甚しい場合は孔部メッキ面の一部が露出し、一方その上を覆う回路パターン用レジスト膜2も亀裂を生じたり欠落を生じたりする(第3図)。したがって露出した孔部メッキ面はエッチング工程で侵され消失してしまうのである(第4図)。なお各図中、3はプラスチック基板、4は金属箔及びメッキ膜である。

び可溶性樹脂の溶剤を主成分とするものであるが、必須補助成分として発泡剤を含有することにより、乾燥時の体積変化率が-10%以上であるものである。

ここで乾燥時の体積変化率とは、使用状態又はそれに近い状態(例えば厚さ2mmのプラスチック板に直径2mmの孔を穿設してここにレジストを充填させた状態)で加熱乾燥したときの体積変化率であり、乾燥前のレジストの体積(すなわち孔部容積)を $V_0$ とし乾燥後のレジストの体積を $V$ とすれば次式で表わされる。

$$\text{体積変化率} = \frac{V - V_0}{V_0} \times 100$$

体積変化率が0であることはもちろん望ましいわけであるが、実用上は体積変化率0を目標とするよりも若干膨張する特性を持つものとし、乾燥後金属箔面より突出した部分を削り落とすようにした方がよい。したがって、特に望ましい体積変化率は0~10%であるが、体積変化率200%程度迄のものも使用可能である。一方収縮傾向

上述のような原因による孔部メッキ膜の消失を防ぐには、パターンレジスト印刷後及びエッチング前に入念な検査を行なってレジストの欠陥部を発見し修正するしかなく、そのために費する時間と費用は莫大なものであった。レジストの改良や使用方法の工夫により乾燥収縮をなるべく小さくしようとする試みも行われたが、酸化ナタン等の顔料をマロン酸変性ロジンのような樹脂の揮発性有機溶媒溶液中に分散させたような従前のレジストなどでは、乾燥時溶媒の揮発によるある程度の収縮は避けられず、配合比や乾燥条件を調節することによる収縮防止効果には限界があった。そこで本発明者らは、種々検討の結果、溶媒の揮発による体積減少分を相殺するに充分な気泡をレジストの乾燥硬化物中に形成させることに想到し、更に研究を重ねた結果、以下に詳述するよう本発明を完成するに至ったのである。

本発明によって提供された新規な孔部充塞用レジストは、従来品と同様、不活性固體微粉末(但しこれは用いない場合もある)、可溶性樹脂、及

を持つものであっても、体積変化率が-10%程度迄のものを実用上ほとんど障害なく使用することができ。

次に本発明のレジストの構成成分について説明する。

前述のごとく、不活性固體微粉末、可溶性樹脂及びその溶剤は本発明のレジスト特有の構成成分ではなく、周知のレジスト又はこの種の塗料もしくはその類似物の製造に使われるものを適宜選択使用することができるが、樹脂及び溶剤については、所望の発泡構造を形成するよう、用いる発泡剤の特性に応じて好ましい組合わせがあり得ること、もちろんである。

不活性固體微粉末はレジストの流動性を調整すると共にレジストを識別容易な色調に着色するため用いられるものであり、好ましい具体例としては酸化ナタン、硫酸バリウム、二酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化カルシウム等の無機化合物のほか、ナイロン、ポリエステル、ポリエチレン等の有機重合体の微粒子を挙げることができる。

可溶性樹脂とは、後述の溶剤に可溶であると共に溶剤溶液から乾燥した後も同一又は異なる溶剤（アルカリ水溶液の水性媒体を含む）に可溶なものであり、且つ孔部に充填されたレジストが乾燥後容易に崩壊脱落しない硬化物となるために必要な、バインダーとしての能力を持つものをいう。本発明のレジストはパターン形成用レジストで被覆される孔部充填用レジストであること、及びこれを用いると孔部を覆うパターン形成用レジスト膜に前述のような欠陥を生ずる恐れがないことの2点により、可溶性樹脂がエッチング液に対する耐性を有することは必ずしも必要でない。好ましい具体例としては、変性ロジン、変性石油樹脂、変性ダンマー酸などがある。

溶剤としては、これを揮発させるための乾燥工程における加熱温度が基材の耐熱限界を越えないよう、沸点が150℃以下のものを用いることが望ましい。もちろんこの溶剤は使用する発泡剤に対して不活性なものが好ましい。

以上の成分は本発明のレジストにおいても量

的には通常主成分となるものであり、これらの配合比は、通常不活性固体微粉末0～80多（重量多、以下同じ）、好ましくは20～70多、可溶性樹脂5～90多、好ましくは10～70多、溶剤5～50多、好ましくは10～30多の範囲で適宜決定する。

本発明のレジストに使用する発泡剤は下記A、B2群の物質の中から選ばれ、あるいは両群の発泡剤を併用してもよい。

A：レジストを構成する可溶性樹脂の貴溶媒又は非溶媒であり且つレジストの加熱乾燥温度で気化する、他のレジスト構成成分及び孔部メッキ膜に対して不活性な液体。

B：レジストの加熱乾燥温度で分解してガス好ましくは不活性なガスを発生する化合物（化学反応を起こしてガスを発生する2以上の化合物の組み合わせを含む）。

もちろんこれら2群の物質のすべてが本発明のレジストの実用性ある発泡剤になり得るとは限らないが、レジストを構成する前記主要成分の形

性や量比のいずれもが発泡剤の形成に影響を及ぼすので、発泡剤についての必要特性をこれ以上一律に規定することは困難である。発泡剤を含む全レジスト組成は、最終的には実験により、乾燥時の体積変化率や硬化物の物性等を検討しながら決定しなければならない。したがって、例示した発泡剤の中には使用可能範囲が限定されるものもあることに注意しなければならない。

好ましい発泡剤の例としては下記のもの挙げることができる。

N, N'-ジメチル-N, N'-ジニトロソナレフタルアミド、N, N'-ジニトロソベンタメナレンアトラミン、ジニトロペンタンテトラミン、ジメチルジニトロナレフタルアミド、アゾビスイソプロピロニトリル、ジアゾアミノベンゼン、アゾジカルボン酸バリウム、アゾジカルボンアミド、ベンゼンスルホニルヒドラジド、トルエンスルホニルヒドラジド、p, p'-オキシビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド）、3, 3'-ジスルホンヒドラジドジ

フェニルスルホン、重炭酸ソーダ、炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウム、カルシウムアジド、過硫酸アンモニウム、シュウ酸第一鉄、ナトリウムペロヘイドライド、トリクロロエチレン、ジクロロエチレン、ジクロロフルオロメタン、トリクロロフルオロメタン、テトラクロロジフルオロエタン、ペークロロエチレン、トリクロロトリフルオロエタン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、テトラクロロメタン、ジクロロメタン。

本発明のレジストには他に必要に応じて分散剤、発泡助剤、着色剤等の補助成分を含有させることができる。

発泡助剤の好ましい具体例としては下記のもの挙げることができる。

尿素、メチロール尿素、エタノールアミン尿素等尿素誘導体、サリチル酸、ステアリン酸、ラウリン酸、シュウ酸、フタル酸、安息香酸、ホウ酸、炭酸、マロン酸、クエン酸、フマル

炭、コハク酸、アジピン酸、ケイ皮酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭化亜鉛、亜鉛華、硝酸亜鉛、酢酸亜鉛、グリセリン、非イオン界面活性剤。

本発明のレジストを用いるプリント配線板の製造法は従来品による場合とほとんど変わらない。すなわち孔部レジストの充填乾燥後の研磨工程（前記④の工程）において、レジスト硬化物を、孔の中にある部分は破壊せずに、金属箔面上に突出した部分のみを取り除くよう注意するだけでよい。レジスト硬化物が微細な気泡を包含するものであるため、その溶解除去は従来品の場合よりも短時間で完了する。

以上の説明から既に明らかなように、本発明のレジストは金属スルーホール型プリント配線板製造工程において従来開発していた孔部レジストの充填不良をほぼ完全に解消すると共に、検査・修正に要する作業量を大幅に減少し製品歩留りを向上させるなど、能率的且つ経済的なプリント配線

製造し、孔部充填レジストについて乾燥時の体積変化率（無作為に抽出した100個所の孔における平均値）を測定した結果、及び製造工程の各段階における欠陥品の発生率を第1表に示す。なお、比較例は、発泡剤を含まないレジストを用いた以外は同様に製造したものである。

第 1 表

	本 例	比 較 例
体 積 変 化 率	+1.3%	-30.0%
パターン印刷欠陥品 <sup>*1</sup>	0.2%	21%
エッチング後の欠陥品 <sup>*2</sup>	0.7%	15%
最終製品歩留 <sup>*3</sup>	92%	59%

\*1 顕微鏡観察によって発見された孔部に欠陥を有するもののうち、欠陥孔の数が全孔数の20%以上あり、手直し困難と判定されたものの投入原板に対する割合。

\*2 パターン印刷良品（パターン印刷の欠陥部を手直ししたものを含む）につきエッチ

特開昭54-139065(3)

板製造を可能にしたものである。

次に実施例を示して本発明を説明する。

#### 実施例 1

厚さ1.6mmのガラス繊維強化エポキシ樹脂板の両面に銅箔を積層してなる板上、回路パターンに合わせて形成された孔径1mmの孔（銅メッキ済）115個に、下記の組成のレジストを充填する。

硫酸バリウム	25重量部
炭化ナタン	20 "
マレイン化ロジン	20 "
ブチルベンゼンとブトキシエタノールとの混合溶剤	25 "
発泡剤（ジニトロベンタンナトラミンと尿素の混合物）	5 "

次いで110℃で60分間乾燥し、冷却後、研磨して銅箔面上に突出したレジスト硬化物を除くと共に銅箔表面を研磨し、以後常法によりパターン印刷、エッチング、レジスト除去を行なってプリント配線板を得る。

上記のごとくして300枚のプリント配線板を

エッチングを行なったとき欠陥部が発見されたもののパターン印刷良品に対する割合。

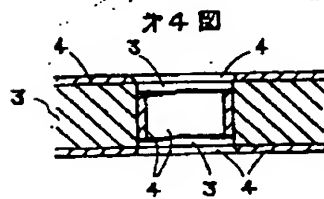
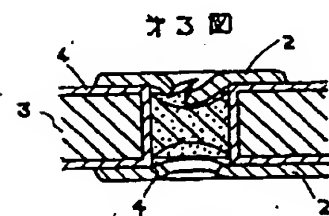
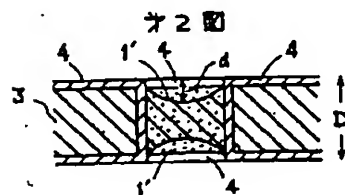
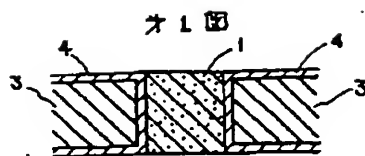
\*3 最終的に検査に合格した製品の投入原板に対する割合。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1～4図は従来のレジストを用いたときの欠陥品の発生を説明する図（断面図）である。

- 1 : レジスト
- 2 : パターン用レジスト膜
- 3 : プラスチック基板
- 4 : 金属部分

代理人 弁理士 坂 井 一 瑞



2/3,AB,LS/1 (Item 1 from file: 347)  
DIALOG(R)File 347:JAPIO  
(c) 2001 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

00487065

RESIST FOR PRODUCTION OF METALIC THROUGH HOLE TYPE PRINTED CIRCUIT BOARD

PUB. NO.: 54-139065 A]  
PUBLISHED: October 29, 1979 (19791029)  
INVENTOR(s): AKIYAMA HIROYUKI  
YOSHIMURA SHOHEI  
NAKAZAWA JIRO  
HARADA ISAO

APPLICANT(s): JAPAN STYRENE PAPER CO LTD [327379] (A Japanese Company or  
Corporation), JP (Japan)  
KYORITSU KOGYO KK [325639] (A Japanese Company or  
Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 53-045935 [JP 7845935]  
FILED: April 20, 1978 (19780420)

2/3,AB,LS/2 (Item 1 from file: 351)  
DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

003479908

WPI Acc No: 1982-27870E/198214

Resist compsn. for printed circuit board prodn. - comprises soluble  
resin, mixed solvent, inactive solid powder and foaming agent (J5  
29.10.79)

Patent Assignee: JAPAN STYRENE PAPER CORP (JASY ); KYORITSU KOGYO KK (KYOY  
)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 82013160	B	19820315				198214 B
JP 54139065	A	19791029				198214

Priority Applications (No Type Date): JP 7845935 A 19780420

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 82013160	B		4		

Abstract (Basic): JP 82013160 B

Resist compsn. consists of soluble resin e.g. maleated rosin, a  
solvent e.g. a mixed soln. of butylbenzene and butoxyethanol, fine  
powder of inactive solid material e.g. BaSO4 or TiO2 and a foaming  
agent e.g. a mixt. of dinitropentane-tetramine and urea. The compsn. is  
packed into metal-plated through-holes in a printed circuit board.

2/3,AB,LS/3 (Item 1 from file: 345)  
DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat  
(c) 2001 EPO. All rts. reserv.

Acc no: 2893034

Basic Patent (No,Kind,Date): JP 54139065 A2 791029

<No. of Patents: 002>

RESIST FOR PRODUCTION OF METALIC THROUGH HOLE TYPE PRINTED CIRCUIT BOARD  
(English)

Patent Assignee: JAPAN STYRENE PAPER CORP; KYORITSU KOGYO

Author (Inventor): AKIYAMA HIROYUKI; YOSHIMURA SHIYOUHEI; NAKAZAWA JIROU;  
HARADA ISAO

IPC: \*H05K-003/00; H05K-003/06

CA Abstract No: \*97(10)083722P;

Language of Document: Japanese

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applic No	Kind	Date	
JP 54139065	A2	791029	JP 7845935	A	780420	(BASIC)
JP 82013160	B4	820315	JP 7845935	A	780420	

Priority (No,Kind,Date): JP 7845935 A 780420